

LP00 – Titre

29 juin 2020

Laura Guislain & Pascal Wang

Niveau :

Commentaires du jury

Bibliographie

✍ *Le nom du livre, l'auteur*¹

→ Expliciter si besoin l'intérêt du livre dans la leçon et pour quelles parties il est utile.

Prérequis

➤ variable d'état

Expériences

🔥 Biréfringence du quartz

Table des matières

1	Notion de potentiel thermodynamique	3
1.1	Analogie mécanique	3
1.2	Potentiel thermodynamique	4
1.3	Cas d'un système isolé	4
2	Choix du bon potentiel thermodynamique	5
2.1	Le potentiel pour une évolution monotherme sans travail	5
2.2	Lien entre F et F^*	6
2.3	Approche de Landau de la transition ferromagnétique-paramagnétique	6
2.4	Cas des autres évolutions	7
3	Applications	8
3.1	Equilibre d'une bulle - loi de Laplace	8
3.2	Travail maximum récupérable	10
3.3	Nucléation homogène	10
3.4	Commentaires	15

Jury

Nous ne saurions que trop insister sur l'importance d'écrire systématiquement les variables et paramètres des fonctions thermodynamiques introduites au cours de la leçon. Si l'analogie avec la mécanique peut se justifier, nous invitons les candidats à bien identifier le message qu'ils souhaitent transmettre. Bien que ne faisant pas partie de la leçon, les candidats doivent réfléchir à l'interprétation statistique des potentiels thermodynamiques, et, en particulier, à leur lien avec la fonction de partition.

Préparation

Biblio : Diu thermo, choimet, Olivier Gié, BUP 824 Cahier 1 (travail récupérable), BFR

Plan : c'est assez calculatoire, il faut passer un calcul sur transparent, typiquement l'air comprimé.

Préparation : prévoir la bouteille d'air comprimé sur transparent, sortir le programme python, relire la fiche 1 de Thermo.

Passage : leçon de thermo : bien définir les systèmes, écrire les variables des fonctions thermo, faire proprement !

Questions : définitions de thermo, variables naturelles de F, G , variables primitives, isobare, monobare, système fermé, transformation spontanée, validité de $dU = TdS - pdV$, magnétisme, transition de phase Landau,

Introduction

Premier principe, deuxième principe : conservation et évolution Le premier principe de la thermodynamique est un principe de conservation. Il possède une symétrie entre l'état initial et l'état final. C'est le deuxième principe qui donne l'évolution *i.e.* la flèche du temps. C'est celui qui permet de prédire l'évolution d'un système thermodynamique isolé, vers son état d'équilibre.

Evolution d'un système isolé : détente de Joule Gay-Lussac

On montre la vidéo : <https://youtu.be/nN6ndchGdvM?t=16>. Initialement, du gaz est emprisonné dans le compartiment de gauche. Lorsque la paroi disparaît, le volume accessible est plus grand. Le gaz évolue en occupant le volume accessible. Ceci est prédit par le second principe : le système {gaz + vide dans la paroi} est isolé et l'entropie est une fonction croissante du volume. Donc le gaz occupe un volume le plus grand possible, compatible avec les contraintes. Dans cette leçon, on va voir comment formaliser et généraliser cela. *Dans la vidéo, pour illustrer, le gaz est plutôt concentré donc difficilement parfait.*

Définitions : équilibre thermodynamique Un système est à l'équilibre thermodynamique si toutes ses variables intensives sont homogènes et stationnaires et qu'il n'y a pas de flux net à travers les parois du système : si l'on isole brusquement le système, cela n'induit aucune évolution. *C'est assez circulaire : on ne peut définir les variables intensives que pour des systèmes à l'équilibre... Axiomatisation alternative : il existe des états particuliers, appelés état d'équilibre, d'un système simple, qui sont complètement caractérisés macroscopiquement par leur énergie interne, leur volume et les nombres de moles de ses constituants chimiques. En vrai, c'est une définition circulaire : un système à l'équilibre thermodynamique est un système qui peut être décrit par les lois de thermodynamique, tandis qu'un échec de la thermodynamique peut-être interprété comme une preuve que le système n'est pas à l'équilibre.*

Définition : thermostat Un thermostat, est un réservoir d'énergie, de température invariable dans l'expérience. C'est une notion relative à l'expérience, qu'on va préciser au cours de la leçon. La notion de thermostat est relative au système considéré (1 litre d'eau pour quelques cm^3 de gaz est un thermostat, mais pas pour l'air de la pièce). *Mathématiquement, le terme d'ordre 2 de $S_T(E_{\text{tot}} - E)$ doit être négligeable devant le terme d'ordre 1, ce qui se traduit par une "grande" capacité calorifique.*

Objectif Le deuxième principe donne une inégalité sur l'entropie d'un système isolé. On va introduire la notion de potentiel thermodynamique, qui est une reformulation pratique des principes de la thermodynamique pour prédire l'évolution et l'équilibre d'un système.

1 Notion de potentiel thermodynamique

1.1 Analogie mécanique

Bille dans un potentiel Pour introduire la notion de potentiel thermodynamique, on va commencer par prendre une analogie avec un exemple issu de la mécanique du point. Le système considéré est une "bille ponctuelle" de masse m qui évolue dans une cuvette de forme quelconque. *On fait un schéma.* Le profil z de la cuvette est aussi proportionnel à l'énergie potentielle de pesanteur de la bille $E_p = mgz + \text{cte}$.

Evolution vers l'équilibre Supposons qu'on retienne la bille dans un état initial (i), puis qu'on relâche la contrainte. Son énergie mécanique va diminuer à cause de la dissipation par frottement et au bout d'un certain temps, elle va évoluer vers son état d'équilibre f , qui est le fond de la cuvette. *Si le frottement est un frottement solide, la bille peut s'arrêter à côté du minimum !*

Recherche de l'équilibre en mécanique Plus généralement, en mécanique, pour trouver les positions d'équilibre, on cherche les extrema du potentiel. Si on trouve un minimum, c'est une position d'équilibre stable.

Paramètres de contrôle/extérieurs, variables internes *On le donne à l'oral ici, on le fait à l'écrit dans la partie suivante*

Les paramètres de contrôle/extérieurs sont des grandeurs dont la valeur est fixe au cours de l'évolution par les conditions extérieures. Ici, ce sont la forme de la cuvette, m , g .

Les variables internes sont des variables ou des fonctions d'état non fixées et libres de s'ajuster pour permettre au système d'atteindre l'équilibre : ici, c'est l'altitude z .

Conclusion ➤ On retient les caractéristiques des problèmes mécaniques.

Dans le système mécanique qu'est la bille dans le champ de pesanteur, lorsque la bille est retenue par des contraintes extérieures dans un état initial (i) et qu'on relâche la contrainte :

- le système tend à évoluer dans le sens où son énergie potentielle E_p décroît
- le nouvel état d'équilibre correspond au minimum de E_p
- l'énergie potentielle perdue par le système est dissipée par des forces non conservatives

↓ On va généraliser cette démarche à la thermodynamique, qui est plus riche car elle introduit des variables thermiques.

1.2 Potentiel thermodynamique

Paramètres de contrôle, variables internes L'identification des paramètres de contrôles ou paramètres extérieurs et des variables internes est une étape cruciale à la recherche de l'équilibre thermodynamique.

Paramètre extérieur Un paramètre extérieur X_0 est une grandeur dont la valeur est fixée par l'extérieur au cours de l'évolution du système. Exemple : V_{tot} , U_{tot} , N_{tot} dans la détente de Joule.

Variable interne Une variable interne X est une variable d'état ou une fonction d'état non fixée, libre de s'ajuster et pour finalement se stabiliser à une valeur d'équilibre. Exemple : T , P , V_{gaz} dans la détente de Joule-Gay-Lussac.

Potentiel thermodynamique Un potentiel thermodynamique est une fonction $\phi(X, X_0)$ dépendant des paramètres de contrôle et des variables internes du système thermodynamique étudié, telle que si un système évolue d'un état d'équilibre initial (i) à un état d'équilibre final (f), alors $\phi(X_f, X_0) \leq \phi(X_i, X_0)$. L'état d'équilibre final est atteint pour les valeurs de X qui minimisent ϕ à X_0 fixé. Choimet dit qu'il n'y a pas besoin que l'état final (f) soit un état d'équilibre. Mais on ne peut pas parler d'entropie (thermodynamique), de pression, de température si on n'est pas à l'équilibre thermodynamique. On ne peut pas définir l'entropie thermodynamique, qui dépend de la température et de la pression, au "milieu" de la détente brutale de Joule-Gay-Lussac. Du coup, je précise que (i) et (f) sont des états d'équilibre. En plus, la vision de Choimet interdit les oscillations, qui sont des phénomènes hors-équilibre bien observés.

↓ Traitons un exemple : la détente de Joule Gay-Lussac.

1.3 Cas d'un système isolé

Second principe Le second principe dit que l'entropie S d'un système isolé est maximale à l'équilibre. Dans le formalisme des potentiels thermodynamiques, $-S$ joue le rôle du potentiel thermodynamique.

Détente de Joule Gay-Lussac Deux récipients à parois rigides et parfaitement calorifugées peuvent être mis en communication par l'ouverture d'une vanne. Initialement, un gaz se trouve en équilibre à la pression P_i et la température T_i dans le volume $V_i = V_{tot}/2$, l'autre est vide. A $t < 0$, le gaz est maintenu dans l'enceinte de gauche. A $t = 0$, cette contrainte est relâchée : on ouvre le robinet. Quel est l'état d'équilibre (P_f, V_f, T_f) ?

Système On considère le système "gaz à l'intérieur de la surface que délimine l'enceinte".

Hypothèses L'enceinte est rigide et calorifugée. Ainsi, le système est isolé : pas de transfert thermique ni de travail, $Q = W = 0$.

Différentielle de l'entropie La différentielle de l'entropie s'écrit, avec l'identité thermodynamique :

$$dS(U, V_{gaz}, n_{gaz}, V_{tot}) = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV_{gaz} - \frac{\mu}{T}dn_{gaz} \quad (1)$$

Paramètres extérieurs Le système est isolé donc U et n_{gaz} sont fixés. Les parois de l'enceinte sont rigides, V_{tot} est fixé.

Variable interne La variable interne est V_{gaz} , qui était contrainte à $t < 0$, mais à $t > 0$, elle est libre de s'ajuster à sa valeur d'équilibre.

Equilibre Ici, on minimise $-S(V_{gaz}|U, V_{tot}, n_{gaz})$ sous les contraintes U, V_{tot}, n_{gaz} avec un ajustement de V_{gaz} . En utilisant les hypothèses,

$$d(-S) = -\frac{P}{T}dV_{gaz} \quad (2)$$

donc aux paramètres de contrôle fixés, $-S$ est une fonction décroissante de V_{gaz} . Donc l'état d'équilibre qui minimise le potentiel est celui qui maximise V_{gaz} compte-tenu des contraintes restantes : $V_{gaz,f} = V_{tot}$. On fait un schéma. On peut déduire P_f et T_f en utilisant deux équations : le premier principe $\delta U = W + Q = 0$ (car le système est isolé) et l'équation d'état du gaz. Pour un gaz parfait, la première loi de Joule donne $T_f = T_i$ et la loi des GP donne $P_f = P_i/2$.

Bonus : réversible et renversable Il ne faut pas confondre réversible et renversable. Pour une transformation (i) vers f, l'adjectif renversable signifie qu'il est aussi possible de passer de (f) à (i). Si la transformation est réversible, cela veut dire qu'il est possible de passer de (i) à (f) et de (f) à (i) par un même chemin, c'est-à-dire avec les mêmes échanges énergétiques (ce qui est nettement plus contraignant et impose, entre autres, une évolution quasi-statique). À moins d'invoquer un démon de Maxwell (cf. Wiki anglais), la détente de Joules-Gay-Lussac est non renversable et donc irréversible.

Bonus : démon de Maxwell Maxwell's demon is a thought experiment created by the physicist James Clerk Maxwell in 1867 in which he suggested how the second law of thermodynamics might hypothetically be violated. In the thought experiment, a demon controls a small door between two chambers of gas. As individual gas molecules approach the door, the demon quickly opens and shuts the door so that only fast molecules are passed into one of the chambers, while only slow molecules are passed into the other. Because faster molecules are hotter, the demon's behaviour causes one chamber to warm up and the other to cool down, thereby decreasing entropy and violating the second law of thermodynamics.

Several physicists have presented calculations that show that the second law of thermodynamics will not actually be violated, if a more complete analysis is made of the whole system including the demon. The essence of the physical argument is to show, by calculation, that any demon must "generate" more entropy segregating the molecules than it could ever eliminate by the method described. That is, it would take more thermodynamic work to gauge the speed of the molecules and selectively allow them to pass through the opening between A and B than the amount of energy gained by the difference of temperature caused by doing so.

One of the most famous responses to this question was suggested in 1929 by Leó Szilárd, and later by Léon Brillouin. Szilárd pointed out that a real-life Maxwell's demon would need to have some means of measuring molecular speed, and that the act of acquiring information would require an expenditure of energy. Since the demon and the gas are interacting, we must consider the total entropy of the gas and the demon combined. The expenditure of energy by the demon will cause an increase in the entropy of the demon, which will be larger than the lowering of the entropy of the gas.

↓ Dans d'autres situations, c'est quoi le bon potentiel thermodynamique ?

2 Choix du bon potentiel thermodynamique

2.1 Le potentiel pour une évolution monotherme sans travail

Système et situation On considère un système Σ fermé en contact avec un thermostat de température T_0 , avec lequel il échange de l'énergie uniquement par transfert thermique : il n'est plus isolé. L'évolution monotherme (température extérieure imposée) et isochore.

Calcul Entre un état initial (i) et un état d'équilibre f

$$\Delta U = Q \quad (3)$$

$$\Delta S \leq \frac{Q}{T_0} \quad (4)$$

$$d(U - T_0 S) \leq 0 \quad (5)$$

Ainsi, en définissant la fonction $F^* = U - T_0 S$, appelée énergie libre externe, est minimale à l'équilibre. On a trouvé le potentiel thermodynamique du problème.

Paramètres externes et variables internes Ici, les paramètres externes sont V, n, T_0 et la variable interne est entre autre U , avec possibilité d'autres variables internes en fonction du système - genre le volume du gaz dans l'exemple précédent - mais non précisé ici.

2.2 Lien entre F et F^*

Différence entre F et F^* Il faut faire attention : F^* n'est PAS l'énergie libre du système. En effet, leurs variables naturelles ne sont pas les mêmes $F^*(S|V, N, T_0)$ (ou $F^*(U|V, N, T_0)$) et $F(T, V, N)$: calculer la différentielle. Il faut donc faire la différence nette entre "bon potentiel thermodynamique associée à une transformation" et "fonction thermodynamique décrivant l'état de notre système".

Lien entre F et F^* A l'équilibre, l'équilibre thermique entre le système et le thermostat donne en particulier l'équilibre thermique $T = T_0$ et donc $F(T_0, V, N) = F^*(S_{eq}|V, N, T_0)$ à l'état d'équilibre (S_{eq} s'ajuste pour avoir cette égalité). On ne peut donc dire qu'elle sont égales qu'à l'équilibre.

2.3 Approche de Landau de la transition ferromagnétique-paramagnétique

Problème et phénoménologie Il existe des matériaux dits ferromagnétiques, qui possèdent une aimantation permanente $\vec{M}$. Ex : Fe, Ni, Co. Au delà d'une certaine température T_c , la température de Curie, ou point de Curie, le matériau perd son aimantation permanente. Le matériau est alors dans un état magnétiquement désordonné dit paramagnétique. On considère donc un milieu ferromagnétique possédant une aimantation uniforme. On s'intéresse à $M \equiv |\vec{M}|$.

Matériau ferromagnétique	T_c (K)
Fer α	1043
Cobalt	1 388
Nickel	627

On étudie leur comportement pour des températures voisines de la température de Curie.

Approche de Landau L'approche de Landau consiste à postuler que l'énergie libre de l'unité de volume pouvait s'écrire comme un développement en puissances de l'aimantation M au voisinage de la température critique T_C , respectant les symétries du système :

$$f^*(T_0, M) = f_0(T_0) + \frac{1}{2}a(T_0 - T_C)M^2 + \frac{1}{4}bM^4$$

a et b étant deux constantes positives. En fait, la théorie de Landau a une portée bien plus générale, et concerne toutes les transitions pour lesquelles on peut définir un paramètre d'ordre, c'est-à-dire une variable thermodynamique permettant de caractériser le degré de symétrie ou d'ordre du système dans chaque phase, et de les distinguer. Pour nous, l'aimantation spontanée joue le rôle de paramètre d'ordre. En l'absence de champ extérieur, deux états d'aimantations opposées étant équivalents, ce développement ne présente aucune puissance impaire de M . On se restreint à l'ordre le plus bas en M .

Démarche On trace au tableau ou sur Python/Geogebra l'allure des variations de f en fonction de M pour $T < T_C$ et pour $T > T_C$.

- les paramètres extérieurs sont : la température T_0
- le potentiel thermodynamique adapté est f^*
- la variable interne libre de s'ajuster est M

L'objectif est de calculer $M(T_0)$ et de voir si ce modèle simpliste prédit une transition de phase

Résolution : approche graphique On dessine les allures de f^* en fonction de M pour différents T_0 . On en déduit graphiquement l'aimantation spontanée en regardant le minimum de la courbe. Le signe de b doit être positif sinon $M \rightarrow \infty$ est la solution, ce qui n'est pas physique.

- Pour $T \geq T_c$: l'énergie libre ne présente qu'un extremum, qui est un minimum, en $M = 0$ C'est donc l'état d'équilibre thermodynamique. Cet équilibre est stable, mais on ne discute pas de stabilité ici. L'aimantation spontanée est donc nulle. C'est l'état paramagnétique.

- Pour $T < T_c$. L'énergie libre présente au contraire un maximum local en $M = 0$ l'état d'aimantation nulle est donc instable. L'énergie libre présente maintenant deux minima correspondant à des états d'aimantations opposées, non nulles ; ces deux états donnent d'ailleurs la même valeur minimale de l'énergie libre, ce qui montre qu'ils sont équivalents.

Résolution par le calcul Calculons explicitement $M_s(T)$ pour $T < T_C$ pour cela, annulons la dérivée de f^* par rapport à l'aimantation :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial M}\right)_{T_0} = a(T - T_C)M + bM^3 = 0$$

Cette équation admet trois solutions : $\begin{cases} M = 0 \\ M = \pm \sqrt{\frac{a}{b}(T_C - T)} \end{cases}$ Les deux solutions non nulles ne sont définies que pour $T < T_c$ et nous venons de voir qu'elles correspondaient à un minimum de f . La solution nulle est, elle, toujours définie et correspond à un minimum de f si $T \geq T_C$, à un maximum sinon.

Conclusion

L'aimantation spontanée est nulle pour $T \geq T_c$ Elle est donnée par :

$$M_s(T_0) = \pm \sqrt{\frac{a}{b}(T_C - T)} \text{ pour } T < T_C$$

On a obtenu une bifurcation fourche : [on fait un dessin](#) et donc la transition de phase ferromagnétique-paramagnétique.

Limites de l'approche de Landau L'approche de Landau fournit de bonnes estimations qualitatives mais le comportement de $M(T)$ au voisinage de la transition n'est pas le bon (cf. exposants critique).

Bonus : Condition de stabilité

Critère de stabilité Lien avec la dérivée seconde du potentiel. Signe de C_v , χ_S ...

Bonus : Capacité calorifique dans une étoile Dans une étoile, la condition de stabilité est à préciser ; en effet, une étoile (ou n'importe quel système auto-gravitant) présente une capacité thermique locale positive, mais capacité thermique globale négative, et est pour autant stable. Cela tient au fait que la contribution locale thermodynamique à la capacité thermique est bien positive, mais il faut y ajouter une contribution liée à l'énergie d'interaction gravitationnelle (force à longue portée entraînant une perte d'extensivité de U et donc C_V), qui est dominante et négative. On peut avoir $c_v < 0$ globalement dans les étoiles où l'interaction gravitationnelle n'est pas négligeable $\blacktriangleleft$ Pérez, wiki EN. Le théorème du viriel donne $U_{tot} = -U_{cin}$. Si U_{tot} diminue par rayonnement par ex, U_{cin} donc la température cinétique augmente.

2.4 Cas des autres évolutions

Démarche générale On applique la même démarche que précédemment :

- Identifier les variables externes
- Appliquer le premier principe
- Appliquer le second principe, qui est celui qui donne l'inégalité *i.e.* le sens d'évolution

Evolution à température et pression fixée [On montre un tableau récapitulatif.](#)

Evolution du système fermé (N fixé)	Potentiel thermodynamique
Isolé	$-S(U, V, N)$
Monotherme et isochore	$F^*(S, V T_0, N) = U - T_0 S$
Monotherme et monobare	$G^*(S, V T_0, P_0, N) = U - T_0 S + P_0 V$

(6)

Bonus : entropie fixée, H et U ? $\blacktriangleleft$ [Article wikipedia formel mais complet](#) A (V, S) fixé, le critère d'évolution est $dU \leq 0$ et à (P, S) fixé, le critère d'évolution est $dH \leq 0$. Mais c'est quand même rare d'avoir des processus à entropie fixée.

Bonus : Et H^* ? Pourquoi n'étudie-t-on pas un barostat qui ne soit pas un thermostat ? (Ce n'est pas vraiment une réponse à la question, mais dans un système isolé constitué d'un cylindre avec deux compartiments contenant chacun un gaz parfait (à T et P différents), si l'on autorise la paroi centrale à se déplacer sans autoriser les échanges

de chaleur, l'état d'équilibre n'est jamais atteint et on se retrouve avec un système où il y a plus d'inconnues que d'équations. Voir Callen Problem 2.7-3 pour les détails. Il n'est donc pas forcément surprenant que le cas de l'équilibre de la pression sans équilibre de température ne soit souvent pas considéré.)

Démarche pour la résolution d'un équilibre $\nLeftarrow$ cf. fiche. [On le projette.](#)

↓ *On va le mettre en oeuvre.*

3 Applications

3.1 Equilibre d'une bulle - loi de Laplace

Problème [On montre une bulle.](#) La bulle est très sphérique. On peut montrer que la sphère minimise la surface donc l'énergie à volume constant : c'est le théorème isopérimétrique. Cependant, la bulle a tendance à encore s'effondrer sur elle-même. Pour qu'elle soit à l'équilibre, il faut qu'il existe une surpression interne qui compense la tension de surface. C'est ce qu'on va étudier.

Argument dimensionnel On va prévoir qualitativement ce résultat en écrivant que les forces de pression, qui tendent à agrandir la bulle de l'intérieur, compensent les forces superficielles qui tendent à rétracter l'interface. Ces forces sont respectivement homogènes à $\Delta P r^2$ et γr soit $\Delta P \sim 1/r$. On va le vérifier rigoureusement.

Système et conditions thermodynamiques Le système considéré est une { bulle sphérique + gaz à l'intérieur }, de rayon R , à la température T et à la pression P . Elle est en contact avec un deuxième fluide qui est considéré comme un thermostat à la température T_0 et un pressostat à la pression P_0 . Il n'y a pas transfert de matière. *Le système est considéré comme fermé : cela suppose soit que l'interface ne laisse pas passer les molécules. Cela revient à supposer que l'échelle de temps sur laquelle les équilibres mécaniques et thermiques s'établissent est petite devant celle de l'équilibre osmotique, ce qui très est raisonnable pour l'équilibre, mécanique et tout juste pour m'équilibre thermique rapide car le coefficient de diffusion thermique de l'eau a à peine un ordre de grandeur de plus que le coefficient d'autodiffusion.*

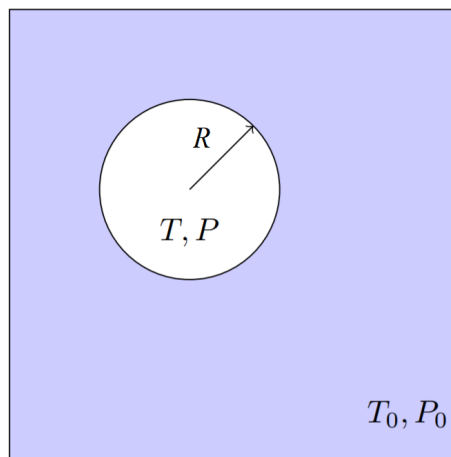


FIGURE 1 – Une bulle sphérique de rayon R à la température T et la pression P est en équilibre avec un fluide de température T_0 et pression P_0 constantes.

Recherche de l'équilibre Puisque le deuxième fluide est à température et pression constantes, on minimise le potentiel thermodynamique G^* par rapport à ses variables naturelles (S, V, A) .

$$G^* = U - T_0 S + P_0 V, \quad (7)$$

où U est l'énergie interne de la bulle. La différentielle de G^* s'écrit comme :

$$\begin{aligned} dG^* &= dU - T_0 dS + P_0 dV \\ &= -PdV + TdS + \gamma_{LV}dA - T_0 dS + P_0 dV \text{ en introduisant le terme de la tension de surface.} \\ &= -(P - P_0)dV + (T - T_0)dS + \gamma_{LV}dA \end{aligned} \quad (8)$$

Pour une goutte sphérique, les variables V et A ne sont pas indépendantes. On les exprime en fonction du rayon R :

$$dG^* = (T - T_0)dS + (8\pi\gamma_{LV}R - 4\pi R^2(P - P_0))dR. \quad (9)$$

A l'équilibre, $G^* = G$ et est minimal : sa différentielle est nulle. Si on introduit cette condition dans l'équation précédente, on trouve deux conditions d'équilibre :

$$\begin{aligned} T &= T_0 : \text{équilibre thermique.} \\ P &= P_0 + \frac{2\gamma_{LV}}{R} : \text{équilibre mécanique.} \end{aligned} \quad (10)$$

La deuxième condition constitue la **loi de Laplace**. La pression à l'intérieur de la bulle est supérieure à celle à l'extérieur pour s'opposer à la minimisation de la surface imposée par la tension de surface. La pression est inversement proportionnelle au rayon de la bulle.

Ordres de grandeur

- goutte d'aérosol : $r = 1\mu\text{m}$: $\Delta P = 10^5\text{Pa} = 1\text{ bar}$. La pression est double dans la goutte comparé à l'atmosphère.
- bulle de taille macroscopique : $r = 1\text{cm}$: $\Delta P = 10^1\text{Pa} = 0.1\text{mbar}$. C'est peut devant la pression atmosphérique.

Mûrissement d'Oswald

Présentation On montre la vidéo : <https://youtu.be/ZsihLmIm024?t=21>. Avec un robinet à trois entrées et un poire à pipeter, on crée deux bulles de rayons différents sur les deux entrées. On ouvre la valve pour relier l'air entre les deux bulles. La surpression est plus élevée dans la bulle de petit rayon, d'après la loi de Laplace. La petite bulle va alors se vider dans la grande bulle. C'est ce que l'on appelle le mûrissement d'Oswald.

Implications Le mûrissement d'Oswald, contribue au vieillissement des mousses et des émulsions : on observe une augmentation de la taille moyenne des bulles ou des gouttelettes au cours du temps. Limiter le mûrissement est un enjeu dans les industries pharmaceutique, cosmétique, agroalimentaire, etc. qui emploient de tels systèmes. *Une émulsion est un mélange hétérogène de deux substances liquides non miscibles, l'une étant dispersée sous forme de petites gouttelettes dans l'autre.* Une solution est de faire en sorte que la tension de surface $\gamma(R)$ diminue avec R , à l'aide de tensioactifs. Il y a une vidéo super sur la page Wikipedia anglaise : https://en.wikipedia.org/wiki/Ostwald_ripening.

Généralisation de la loi de Laplace La loi de Laplace est par ailleurs généralisable à une interface de forme quelconque. Si jamais on regarde l'interface présentée Figure 2, on peut définir les rayons de courbure R_1 et R_2 de l'interface comme les rayons des cercles tangents à l'interface dans des plans orthogonaux l'un à l'autre. Il est important de préciser que R_1 et R_2 sont deux grandeurs algébriques : positives si on regarde du côté du fluide.

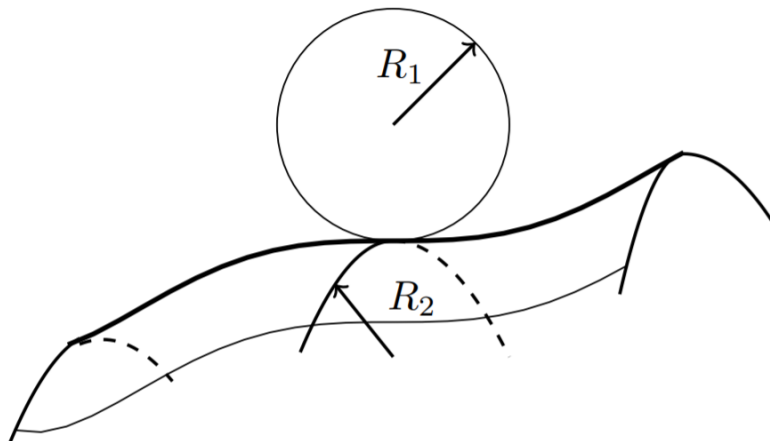


FIGURE 2 – Les deux rayons de courbure R_1 et R_2 caractérisent l'interface dans deux plans orthogonaux l'un à l'autre.

La loi de Laplace se réécrit alors comme :

$$P = P_0 + \gamma_{LV} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right). \quad (11)$$

Cas limites On peut considérer deux cas limites assez intéressants :

- Pour $R_1 = R_2 = R$, on retrouve la loi de Laplace pour une sphère.
- Pour $R_1, R_2 \rightarrow +\infty$, $P = P_0$: il n'y a pas de discontinuité de pression pour une interface plane.

3.2 Travail maximum récupérable

✎ Olivier p287, Sanz PC

Problème et objectif On considère une bouteille d'air comprimé de volume $V_i = 501$ à la pression $p_i = 20$ bar et à la température T_0 . On considère la détente de cet air dans l'atmosphère et on désire calculer le travail maximum récupérable lors d'une transformation monotherme.

Application : vérin à air comprimé

On montre la vidéo (en accéléré x2) : <https://youtu.be/hmz1h5fk2bI?t=126>. L'air comprimé qui sort de la bouteille subit une détente qui peut pousser le piston et actionner des pièces mobiles en industries. L'air s'échappe par un tube prévu à cet effet.

Hypothèses et modélisation La bouteille est en contact avec l'atmosphère jouant le rôle de thermostat à la température T_0 à une pression $p_0 = 1$ bar. Le gaz est considéré comme parfait. Le système considéré ici est l'air présent dans la bouteille. On va d'abord chercher le potentiel à utiliser, comme nous sommes en contact avec un thermostat à la température T_0 on va alors utiliser la fonction G^* pour trouver le travail maximum récupérable. En combinant le premier et le deuxième principe :

$$\Delta U = -p_0 \Delta V + W_u + Q \quad (12)$$

$$\Delta S - \frac{Q}{T_0} \geq 0 \quad (13)$$

$$-\Delta G^* = -(\Delta U - T_0 \Delta S + p_0 \Delta V) \leq -W_u \equiv W'_{\max} \quad (14)$$

où $W'_{\max}$ est le travail maximum récupérable par un opérateur extérieur, avec un ' pour signaler qu'il est compté positivement si l'extérieur reçoit du travail. C'est la convention contraire à d'habitude.

$$W'_{\max} = -\Delta G^* = -(\Delta U - T_0 \Delta S + p_0 \Delta V)$$

Origine du terme "énergie libre", exergie Le terme énergie libre vient du lien avec l'énergie qui est récupérable du système, dite "libre". Le travail récupérable calculé avec G^* est appelé exergie.

Résolution Or pour un gaz parfait on a :

$$\Delta U = C_v \Delta T = 0 \quad \Delta S = C_p \ln \frac{T_f}{T_i} - nR \ln \frac{p_0}{p_i} \quad \Delta V = V_f - V_i = nrT_0 \left(\frac{1}{p_0} - \frac{1}{p_i} \right) = p_i V_i \left(\frac{1}{p_0} - \frac{1}{p_i} \right)$$

On écrit $\Delta U = C_v \Delta T$ alors que la transformation n'est pas isochore. Il ne faut pas être perturbé, c'est légal mais cruel. Il se trouve que C_V est bien le coefficient de proportionnalité entre U et T pour un gaz parfait. Ainsi, $\Delta U = C_v \Delta T$ pour tout processus. Voir http://john.maloney.org/cruellest_equation.htm. D'où

$$W'_{\max} = p_i V_i \left(\ln \frac{p_0}{p_i} - 1 + \frac{p_0}{p_i} \right)$$

Application numérique $W'_{\max} \simeq 205 \text{ kJ} \geq 0$ L'opérateur récupère de l'énergie. C'est l'équivalent de 5g de pétrole (1 tep=42 GJ). L'énergie fossile est efficace mais polluée, contrairement à l'air comprimé. Il faut bien penser à convertir les volumes en m^3 et les pressions en Pa

Applications : propulsion, marteau piqueur La détente de l'air comprimé a été utilisée très tôt comme énergie de propulsion pour divers véhicules à air comprimé. Le moteur du véhicule n'émet en effet aucun gaz polluant et est silencieux. On utilise aussi de l'air comprimé pour le marteau piqueur.

3.3 Nucléation homogène

✎ Diu

Surfusion de l'acétate de sodium

Matériel : Acétate de sodium solide (75mL) ; Un bécher de 150mL ; 2 cristallisoirs (1 eau chaude, 1 eau froide) ; Une plaque chauffante ; Un agitateur en verre.

On fait fondre l'acétate de sodium en chauffant, éventuellement avec 10mL d'eau, ce qui arrive vers 79°C . On le laisse refroidir à l'air, et si nécessaire à l'eau si on est à la bourre. C'est bon dès 35°C . Devant le jury, on prend quelques grains d'acétate de sodium solide et on en verse dans le bécher : l'état métastable est résolu et hop ! Tout se condense comme un nuage. C'est bô.

Stabilité des gouttes dans les nuages ∇ Diu. Le sel crée un minimum de potentiel !

Conclusion

On rappelle la démarche générale.

Ouverture : nucléation homogène si cela n'a pas été traité (dans ce cas il faut réviser la fiche/le Diu), notion de stabilité, critère de stabilité avec les dérivées secondes, généralisation de l'approche de Landau (Ginzburg-Landau en supraconductivité)

Compléments

Plan

Définition d'un système thermodynamique fermé : échange d'énergie sans échange de matière.

I) L'équilibre thermodynamique. Définition de l'équilibre thermodynamique. Etat macroscopique entièrement déterminé par ses variables internes (P,T,V,N...) 1) Analogie avec la mécanique. Système masse-ressort, profil de l'énergie potentiel quadratique.

2) Extension à la thermodynamique. On définit un potentiel généralisé/thermodynamique comme une grandeur dont la valeur est minimale à l'équilibre. On distingue les paramètres extérieurs (imposé expérimentalement) et les variables internes (degrés de liberté internes).

3) Cas du système isolé. La néguentropie d'un système isolé est l'exemple le plus simple de potentiel thermodynamique. L'illustration sur la détente de Joule-Gay-Lussac, définition claire du système étudié, des paramètres et des variables.

Second principe : $dS(U, V, N) \geq 0$. Distinction entre S uniquement définie à l'équilibre (au minimum de la parabole). On va chercher à minimiser S^* qui est une fonction mathématique, définie en chaque état fictif, égale à S à l'équilibre. Exemple : détente de Joule-Gay Lussac. $dU = 0$ avec le premier principe. Les paramètres imposés sont (U, N, V_{tot}) Variable interne : $V_{occupé}$. $dS^* = P/TdV$.

3') Un exemple surprenant. Sur vidéo/diapo. Entropy-driven transition. Maximisation de l'entropie avec un ordre à longue distance (enchevêtrement et conformations bloquées).

II) Potentiel thermodynamique pour un thermostat. 1) Définition d'un réservoir. Montrer que l'énergie libre externe F^* est le potentiel thermodynamique adapté dans le cas d'une transformation monotherme et isochore. (démonstration de Marc Margro) 2) Lien entre F et F^* . 3) Travail maximum récupérable. 4) Condition de stabilité (optionnel) Convexité de F^* . 5) Autres cas, transformation de Legendre (admis). Pressiostat : cas des transformations où l'air ambiant joue le rôle de pressiostat. Bilan des potentiels thermodynamiques à utiliser.

III/ Applications 1) Bulle de savon. Le système étudié a bien été défini, et les hypothèses ont clairement été présentées. La minimisation du potentiel thermodynamique a permis de retrouver la loi de Laplace. Un calcul d'ordre de grandeur a été réalisé. L'expérience des deux bulles connectées permet d'ajouter une composante expérimentale à la leçon.

2) Système thermomécanique (4 min) Lien entre la thermodynamique et la mécanique. La résolution numérique a permis de mettre en évidence la bifurcation à partir d'une certaine température critique.

3) Nucléation homogène.

Conclusion

Ouverture : Machines thermiques. Système ouverts.

Compléments/Questions

Questions

- Dans l'exemple de l'analogie mécanique, la bille est-elle immédiatement à l'équilibre une fois au fond de la cuvette ? Analogue avec la thermodynamique ? Non, la bille remonte de l'autre côté dans un premier temps. Elle

n'atteint l'équilibre qu'après un certain nombre d'oscillations, grâce à la dissipation du système. Est ce que on peut faire l'analogie avec la thermodynamique ? En thermodynamique, il y a des dissipations ?

- Définition en une phrase S^* ? Nom courant ? Fonction mathématique qui à chaque état fictif associe une grandeur, cette fonction est minimale à l'équilibre. Nom : énergie libre externe.
- Distinction entre additivité et extensivité
- Paramètres extérieurs et la variable interne dans l'analogie mécanique ? Paramètre extérieur : raideur du ressort. Variable interne : position x du ressort.
- Un potentiel thermodynamique c'est une fonction d'état ? Non, car elle dépend aussi des contraintes extérieures, pas uniquement des variables du système. Quelles sont les variables naturelles de F^* ? $dF^* = dU(S, V, N) - T_0 dS = (T - T_0)dS - p dV$ ie (!) F n'est pas une variable de T ou T_0 mais de S , il faut écrire $p = -\partial F / \partial V)_{T, N} = -\partial F^* / \partial V)_S$!
- Thermostat = réservoir de chaleur, est ce que cette définition est adéquate ? Non, c'est un réservoir d'entropie de la même manière qu'un pressostat est un réservoir de volume.
- Est ce que l'enthalpie H est un potentiel thermodynamique, peut on définir un H^* ? Non car il n'est pas défini à partir de l'entropie, on ne peut pas trouver de condition d'équilibre à partir des 1er et 2eme principes. On ne peut pas définir de H^* pertinent.
- Un état stationnaire (en temps) implique un état d'équilibre ? Non, il faut que les flux d'énergie et de matière soient nuls. Par exemple, un barreau reliant deux thermostats en régime stationnaire est un système hors équilibre.
- Un état d'équilibre est-il toujours un point stationnaire (dérivée nulle) ? Non l'entropie $S \sim \ln(V)$ d'un gaz parfait enfermé dans une enceinte de volume V n'est pas stationnaire en $V = V_e$, mais elle est maximale dans l'intervalle autorisé $[0, V_e]$. Il faut faire attention en traduisant S maximale en $dS = 0$ car c'est donc faux parfois.
- Citer les principales propriétés mathématiques vérifiées par l'entropie S . L'entropie est une fonction continue, dérivable, concave, extensive, additive.
- Quelle hypothèse statistique doit-on réaliser pour que l'entropie de Boltzmann $S = k_B \ln \Omega$ d'un gaz soit extensive ? Il est nécessaire de prendre en compte l'indiscernabilité des particules, ce qui se traduit par un facteur $1/N!$.
- Comment pourrait-on récupérer l'énergie en sortie de la bouteille d'air comprimé ? Un système avec une hélice et des pales permettrait par exemple de convertir l'énergie stockée dans la bouteille en énergie mécanique.
- Loi de Laplace dans le cas général ? $\Delta P = \gamma(1/R_1 + 1/R_2)$ les rayons de courbure sont pris dans des directions **orthogonales**.
- Pourquoi la nucléation hétérogène est plus efficace que la nucléation homogène ? La barrière d'énergie due à la tension de surface peut être plus basse s'il y a une autre interface à disposition, avec une paroi ou des impuretés par exemple.
- Qu'est-ce qu'une variable d'état ? Une variable primitive ?
- Dans quelles situations la recherche d'un état d'équilibre pour un système non homogène est-elle pertinente ?
- En quoi l'utilisation de potentiels thermodynamiques est utile pour les machines thermiques ? On peut avoir le travail maximum récupérable pour un cycle de machine thermique.
- Historiquement, pourquoi Gibbs a-t-il nommé F l'énergie « libre » ? "Available energy" comme l'énergie/travail maximum récupérable.
- **Jusqu'où peut-on pousser l'analogie mécanique ?** Il y a différentes positions d'équilibre stable pour la bille. Équilibre = stationnarité + pas d'échange avec l'extérieur.
- **Y a-t-il unicité de l'équilibre thermodynamique à P et T fixés ?** Non, il peut y avoir de l'hystérésis, et en fonction du potentiel ça dépend des conditions initiales.
- **Comment justifier qu'on puisse appliquer les identités thermodynamiques qu'aux particules ? Dans le vide, le potentiel est nul ? Comment sont changées ces identités en système ouvert ?**
- **Comment réaliser un réservoir de température, de pression... ?** Thermostat avec Cv thermostat » Cv-système , et pressostat avec Vpressostat » V système.

- Définition monobare/isobare ?
- Bulle de savon : pression de l'eau savonneuse ?
- Surfusion : $T < 0$ degré : eau solide toujours vrai ? Quelle pression pour avoir eau liquide à $T < 0$ degré C ? Si P augmente, T_{fus} diminue.
- Un équilibre thermodynamique est-il toujours la recherche d'un état stationnaire ?
- Dans quelles situations la recherche d'un état d'équilibre pour un système non homogène est-elle pertinente ?
- Qu'est-ce qu'une variable d'état ? Une variable primitive ?
- Qu'est-ce qu'un micro-état ?
- Quel est le lien entre une fonction d'état et un potentiel thermodynamique ?
- La formule de Boltzmann de l'entropie est-elle toujours valable ? Quelles sont les hypothèses permettant sa formulation ?
- À partir de quand peut-on considérer qu'un système de particules peut être traité par la thermodynamique ?
- Historiquement, pourquoi Gibbs a-t-il nommé F l'énergie « libre » ?
- Dans la détente de Joule-Gay-Lussac, pourquoi le volume occupé par le gaz est-il une variable interne plutôt que la pression ?
- Pour la loi de Laplace, vous considérez une bulle sphérique, est-ce nécessaire ? non, c'est pour la simplicité du calcul
- Est-ce évident que $\Delta F^* = 0$ sur un cycle, dans une machine thermique en contact avec un thermostat ?
- Réexpliquer la différence entre une fonction d'état comme F et un potentiel thermo comme F^* ?
- Préciser sous quelle forme peut se présenter le travail récupérable (notamment dans l'exemple de la bouteille d'air comprimé que j'avais traité)
- Sur mon exemple de la nucléation dans une vapeur sous-refroidie : pourquoi l'inégalité sur l'enthalpie libre massique implique-t-elle que la phase liquide est l'état le plus stable ?
- Encore sur la nucléation : comment les impuretés ou les poussières permettent-elles de passer la barrière de potentiel ?
- Est-ce que la fonction d'état donne toute l'info tout le temps sur le système thermodynamique étudié ?
- En mécanique, on peut avoir l'énergie comme constante et un mouvement oscillant, est-ce possible en thermodynamique ?
- Donner un exemple concret d'un système physique d'un solide chaud dont on veut récupérer un travail ?
- En math comment calcule-t-on le minimum d'une fonction dépendant de plusieurs variables ?
- F^* est définie tout le temps : est-ce le cas de U et S (même hors équilibre) ?
- Quelles sont les variables naturelles de F ?
- définition d'une variable d'état
- Quelle différence entre équilibre monotherme, isotherme, et équilibre avec un thermostat ?
- Analogie méca : que fait la bille quand on la lâche ? Oscillations de la bille, si frottement, on atteint l'équilibre qui est le minimum de la courbe
- Est-ce qu'on a besoin d'une dissipation pour atteindre un équilibre ? pas forcément en thermo, par ex, le cas de la détente, on atteint tout de suite l'équilibre

- **Est-ce qu'on a toujours $d\phi=0$ à l'équilibre ?** stationnaire implique équilibre mais pas l'inverse
- **Définition thermostat** Grand devant le système étudié, ie volume, nombre de moles grand devant celui du système
- **Versions maths et physique des premier et second principes** Premier principe : conservation d'énergie, $dU + dE_p = \delta Q + \delta W$
Second principe : évolution dans le sens d'une augmentation d'entropie $dS =$
- **Propriété de l'entropie** Extensive (système multiplié par deux, entropie multipliée par deux), additive (n'importe quelle partition du système, l'entropie totale est la somme de toutes les entropies), fonction d'état
- **L'entropie reste-elle extensive si on a des particules discernables ?** Non à cause du facteur $1/N!$
- **Qu'est-ce qu'une transformation de Legendre ?** Protocole pour créer une nouvelle fonction d'état : on prend une fonction d'état et on ajoute/soustrait un couple de variables conjuguées, ex : $F=U-TS$
- **Autre potentiel thermo que U, F^*, G^* ?** Avec un barostat mais pas un thermostat : enthalpie externe
Fonctions de Massieu
- **Comment récupérer le travail récupérable ?** Bouteille de gaz comprimé : on peut mettre une turbine en sortie de la bouteille
- **Comment est définie la température** $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N}$
- **Écriture générale de la loi de Laplace ? Démonstration ?** $\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$
Dans les cas plus complexes, il faut mieux interpréter la tension superficielle comme une énergie par unité de surface
- **Énergie gagnée par une bulle dont le rayon passe de r à $r+dr$? Travail des forces de pression ?**
- **Comment s'appelle le fait qu'un équilibre stable deviennent deux équilibres stables selon la température ?** Bifurcation fourche
- Propriété de l'entropie ? Contient toute l'info du système, Dérivable, concave de U , toujours définie (car fonction des variables primitives), extensives. Additivité relativement aux sous systèmes.
- Y a-t-il unicité de l'équilibre thermodynamique à P et T fixés ? Non, il peut y avoir de l'hystérésis, et en fonction du potentiel ça dépend des conditions initiales
- Pourquoi existe-t-il des corps purs gazeux ou liquides à température ambiante ? Pourquoi toute la matière n'est-elle pas solide ? L'énergie potentielle d'interaction entre deux atomes d'un corps pur passe par un minimum pour une distance de l'ordre d 1 angstrom e entre les deux atomes. Le corps pur devrait donc être cristallin à maille cubique de pas d . Pourtant il existe de nombreux corps purs à l'état gazeux ou liquide à température ambiante. Quelle(s) erreur(s) de raisonnement commet-on ? Pourquoi le raisonnement devient-il exact à basse température ?
- Pourquoi un milieu chiral se racémise-t-il ? Deux énantiomères possèdent exactement les mêmes liaisons chimiques : les mélanges d'énantiomères ont donc exactement même énergie interne quelles que soient les proportions. Comment se fait-il que ces mélanges évoluent, à T et Volume constants vers le mélange racémique 50-50 ?
- Soient deux corps portés à des températures différentes. Un travail peut-il être produit ? Peut-on récupérer du travail si les deux corps sont mis en contact ?
- Vous avez introduit le potentiel chimique dans la différentiel de l'entropie alors que durant toute la leçon vous travaillez avec une quantité de matière n constante. Est-ce pédagogiquement pertinent ? Oui comme ça dans les autres cas, les élèves n'oublient pas que cela existe.
- Est-ce que le fait que le système thermodynamique soit fermé implique forcément que la quantité de matière n'est pas une variable interne ? Non, réactions, chimiques.
- Qu'est ce qui est le plus compressible entre un liquide et un solide ? La masse volumique est comparable. On regarde la vitesse du son pour savoir : le liquide est le plus compressible.
- Dans la détente de Joule-Gay-Lussac, pourquoi le volume occupé par le gaz est-il une variable interne plutôt que la pression ? La pression n'est pas une variable primitive : pas définie hors équilibre.

- Si je considère que le système est en mouvement, ai-je un travail récupérable plus grand ou plus petit ? Plus grand, on peut récupérer l'énergie cinétique. Comment récupère-t-on ce travail ? (il faut mentionner lors de l'exemple un système de récupération du travail sinon ça n'a pas de sens selon le jury).
- Pour la loi de Laplace, vous considérez une bulle sphérique, est-ce nécessaire ? (non, c'est pour la simplicité du calcul)
- En mécanique, on peut avoir l'énergie comme constante et un mouvement oscillant, est-ce possible en thermodynamique ? Donner un exemple concret d'un système physique d'un solide chaud dont on veut récupérer un travail ? En math comment calcule-t-on le minimum d'une fonction dépendant de plusieurs variables ? F ? est définie tout le temps : est-ce le cas de U et S (même hors équilibre) ? Quelles sont les variables naturelles de F ?
-

3.4 Commentaires

Commentaires des correcteurs

Comment choisir S^* ? Parler de transf de Legendre.

- Rappeler le (premier) et deuxième principe à l'oral.
- Ecrire clairement les variables de F^* et G^* .
- Une variable d'état est une variable qui permet de caractériser le système. Elle est définie même lorsque celui-ci n'est pas à l'équilibre thermodynamique (exemples : énergie, volume). La pression et la température sont de mauvaises variables d'état car ces grandeurs ne sont définies qu'à l'équilibre thermodynamique.

Commentaires du jury

Il est intéressant de choisir un système physique dont l'évolution n'est pas intuitive. Nous ne saurions que trop insister sur l'importance d'écrire systématiquement les variables et paramètres des fonctions thermodynamiques introduites au cours de la leçon. Si l'analogie avec la mécanique peut se justifier, nous invitons les candidats à bien identifier le message qu'ils souhaitent transmettre. Bien que ne faisant pas partie de la leçon, les candidats doivent réfléchir à l'interprétation statistique des potentiels thermodynamiques, et, en particulier, à leur lien avec la fonction de partition.